

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/41721 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/06 (74) Mandataire: LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oreal -  
DPI, 6, rue Sincholle, F-92110 Clichy Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03147

(22) Date de dépôt international:  
10 novembre 2000 (10.11.2000)

(25) Langue de dépôt:  
français

(26) Langue de publication:  
français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/15480 8 décembre 1999 (08.12.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*):  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): MAUBRU,  
Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). BEAUQUEY, Bernard [FR/FR]; 40, rue Gaston-Paymal, F-92110 Clichy (FR).

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*regional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING A QUATERNIZED SILICONE AND A NON-AMINE SILICONE AND USED THEREOF

(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UNE SILICONE QUATERNISÉE ET UNE SILICONE NON AMINÉE ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns novel cosmetic compositions comprising in a cosmetically acceptable medium at least a non-amine silicone and at least a type (AB)<sub>n</sub> silicone, A being a polysiloxane block and B being a block comprising at least two quaternary ammonium groups. Said combination provides improved cosmetic properties (lightness, easy combing, volume, shine). Said compositions are used in particular for washing and/or conditioning keratinous materials such as hair or skin.

(57) Abrégé: L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une silicone non aminée et au moins une silicone de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comprenant au moins deux groupements ammonium quaternaire. Cette association apporte des propriétés cosmétiques améliorées (légereté, démêlage, volume, brillance). Ces compositions sont utilisées notamment pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.

WO 01/41721 A1

**COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UNE SILICONE QUATERNISEE ET  
UNE SILICONE NON AMINEE ET LEURS UTILISATIONS.**

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant  
5 dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une silicone non aminée et au moins une silicone polyammonium quaternaire de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire.

10 Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

15 On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques mentionnés ci-dessus s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés,  
20 de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène de la racine à la pointe).

En outre, l'usage de silicones aminés dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certaines de ces silicones se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion interfibres affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

On a également préconisé pour améliorer les propriétés conditionnantes des produits capillaires, d'utiliser des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux contenant l'association d'un agent conditionneur et d'une silicone polyoxyalkylénée de type (AB)<sub>n</sub> comprenant au moins un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comprenant au moins un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire. Ces compositions ne donnent cependant pas encore entière satisfaction en ce qui concerne les propriétés de lissage et de

douceur conférées aux cheveux. De plus, les cheveux sont alourdis après des applications répétées.

On a également préconisé pour améliorer les propriétés conditionnantes des produits capillaires d'utiliser des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux contenant une silicone de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comprenant au moins deux groupements ammonium quaternaire. Ces compositions ne donnent cependant pas encore entière satisfaction en ce qui concerne les propriétés de légèreté conférées aux cheveux et de brillance.

En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des agents conditionneurs, ne donnent pas complètement satisfaction.

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'une silicone comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire avec des silicones non aminées permet de remédier à ces inconvénients.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'une composition comprenant au moins une silicone comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire et une silicone non aminée, permettait de limiter, voire supprimer, le manque de brillance, de lissage et de douceur, des cheveux, tout en conservant les autres propriétés cosmétiques avantageuses qui sont attachées aux compositions contenant une silicone.

Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone polyammonium quaternaire de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire et au moins une silicone non aminée.

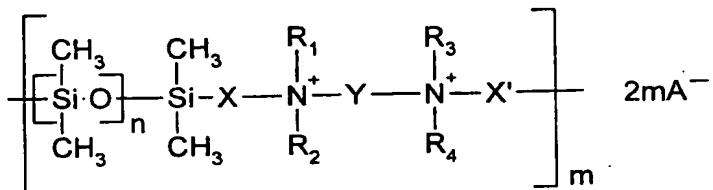
Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une silicone polyammonium quaternaire de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaires dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant une silicone non aminée.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition comprenant une silicone polyammonium quaternaire de type  $(AB)_n$ , A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaires et une 5 silicone non aminé pour le conditionnement des matières kératiniques.

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

10

Les silicones polyammonium quaternaire de type  $(AB)_n$ , A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire peuvent être constituées d'unités répétitives de formule générale suivante :



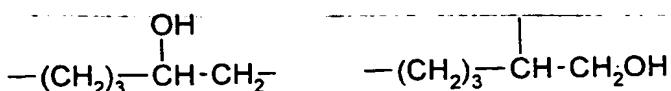
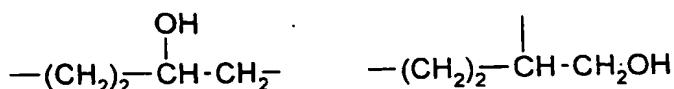
15 dans laquelle :

R1, R2, R3, R4, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C1-C4, de préférence méthyle.

X et X', identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un atome d'azote, et qui comprend au moins 4 atomes de carbone et un groupement hydroxyle; X et X', identiques ou différents, sont de préférence un radical hydrocarboné en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène.

De préférence, X ou X' ne contiennent pas d'hétérocycle; (Par hétérocycle, on comprend tout groupement cyclique comprenant dans le cycle au moins un hétéroatome, un hétéroatome étant un atome différent de l'hydrogène ou du carbone);

- Plus particulièrement, X et X', identiques ou différents, désignent un radical butylène linéaire ou ramifié, hexylène linéaire ou ramifié, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>OH)-,
- 30 -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



Plus particulièrement, X et X', identiques ou différents, sont choisis parmi :

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

- Y représente un groupe organique divalent comprenant au moins deux atomes de carbone,

5 Y est de préférence un radical hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène. Plus particulièrement, Y désigne un radical éthylène, propylène linéaire ou ramifié, butylène linéaire ou ramifié, hexylène linéaire ou ramifié ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

10 Plus particulièrement, Y est choisi parmi -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- et -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

A- désigne un anion organique ou minéral, tel que par exemple bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, méthosulfate, sulfate, phosphate.

15 n définit le nombre d'unités diméthylsiloxane et est généralement un nombre compris entre 5 et 200 et de préférence entre 10 et 100 et encore plus particulièrement entre 15 et 50.

20 m définit le nombre de blocs AB et est supérieur ou égal à 1 et de préférence compris entre 1 et 10.

Le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est de préférence compris entre 2000 et 1000000 et encore plus particulièrement entre 3500 et 200000.

25 Ces silicones polyammonium quaternaire sont notamment décrites dans la demande de brevet EP-A-282720.

La silicone polyammonium quaternaire est utilisée de préférence en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids du poids total de la composition. Plus 30 préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,1 et 15% en poids et encore plus particulièrement entre 0,5 et 10 % en poids.

De manière générale, au sens de la présente invention, l'expression "silicone non aminée" désigne toute silicone ne contenant pas au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

5

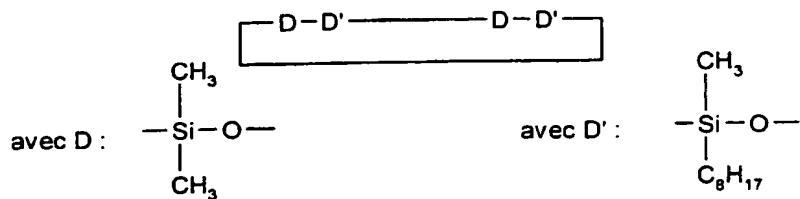
Les silicones utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

10 Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

15 Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

25 On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotérasiloxane et de

tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotérasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à  $5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltérasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

10 On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et des résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

15 Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ayant une viscosité de  $5.10^{-6}$  à  $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$  à 25°C et de préférence  $1.10^{-5}$  à  $1 \text{ m}^2/\text{s}$ . La viscosité des silicones est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 20 445 Appendice C.

Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

25 - les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHODIA CHIMIE, telles que par exemple l'huile MIRASIL DM 500 000 ;  
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 cSt ;  
- les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, 30 SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHONE POULENC .

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.

5 Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de 1.10<sup>-5</sup> à 5.10<sup>-2</sup>m<sup>2</sup>/s à 25°C.

10 Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- . les huiles SILBIONE de la série 70 641 de RHONE POULENC ;
- . les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de RHONE POULENC ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- 15 . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

20 Les gommes de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les 25 polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

On peut plus particulièrement citer les produits suivants :

30

- polydiméthylsiloxane
- les gommes polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un poly-

5 diméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m<sup>2</sup>/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des 20 systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, RSiO<sub>3/2</sub> et SiO<sub>4/2</sub> dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement méthyle, ou un radical phényle.

25

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl(triméthyl siloxane.

30

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

Les silicones organo modifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

5 Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la 10 dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C<sub>12</sub>) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

15 - des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;

- des groupements alcoxylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;

20 - des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334

25 - des groupements acyloxyalkyle tels que par exemple les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.

- des groupements anioniques du type carboxylique comme par exemple dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la 30 société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255".

35 Selon l'invention, on peut également utiliser des silicones comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des

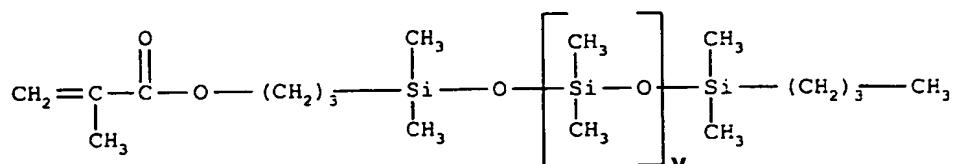
deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-412 704, EP-A-412 707, EP-A-640 105 et WO 95/00578, EP-A-582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces 5 polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;

10 c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

15 D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de 20 type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions, de nanoémulsions ou de micréémulsions.

25 Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés conformément à l'invention sont :

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m<sup>2</sup>/s à 25° C telles que les huiles de la séries DC200 de DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 cSt, des séries MIRASIL DM et plus particulièrement l'huile MIRASIL DM 500 000 commercialisées par la société RHODIA CHIMIE ou l'huile de silicone AK 300.000 de la société WACKER, les polyalkylsiloxanes à groupements

terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile MIRASIL DPDM commercialisée par la société RHODIA CHIMIE ;

5 - la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;

Selon l'invention, la ou les silicones non aminées peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les compositions selon l'invention comprennent en outre au moins un polymère cationique.

15 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

20 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

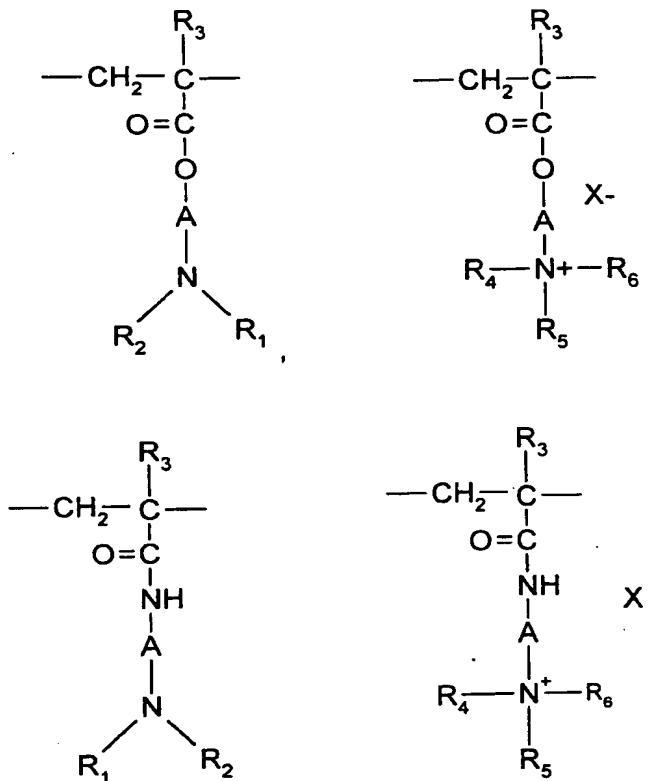
25 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5.10^8$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3.10^6$  environ.

30 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés,

sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou  
5 méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



10

dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

$\text{A}$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe

15 hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

$X$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

5

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou méthacryliques 10 ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle tels que celui vendu sous la 15 dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- 20 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les 25 produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- 30 - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP.
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, 5 LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

10 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. 15

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

20 25 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

30 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, 5 une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé, dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du 10 polyméramide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes 15 polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

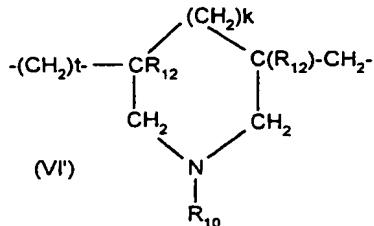
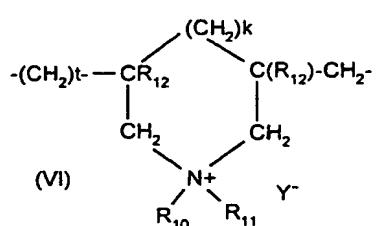
20 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartartine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

25 (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le 30 polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

5

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VI') :



10

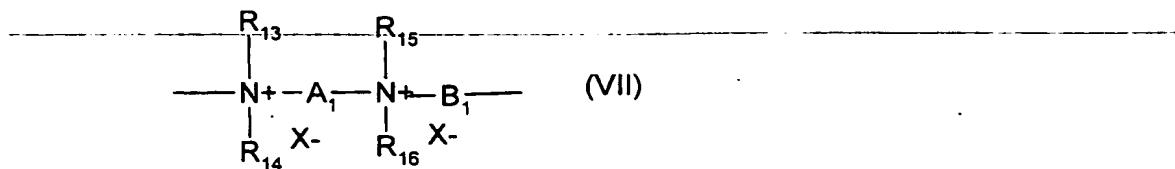
formules dans lesquelles  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1 ;  $R_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un 15 groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou  $R_{10}$  et  $R_{11}$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;  $Y^-$  est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces 20 polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

$R_{10}$  et  $R_{11}$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

25

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et 30 d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

5  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que 10 l'azote ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{D}$  ou  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}-\text{D}$  où  $\text{R}_{17}$  est un alkylène et  $\text{D}$  un groupement ammonium quaternaire ;

15  $\text{A}_1$  et  $\text{B}_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

20  $\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

$\text{A}_1$ ,  $\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si  $\text{A}_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $\text{B}_1$  peut également désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$

25

dans lequel  $\text{D}$  désigne :

a) un reste de glycol de formule :  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ , où  $\text{Z}$  désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

30  $-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]^y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

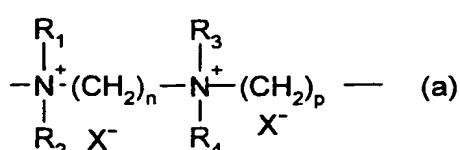
- 5 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;
- d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ;

10 De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

15 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

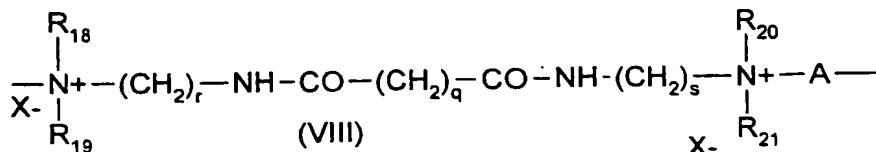
20 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



25 dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X<sup>-</sup> est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

30 Un composé de formule (a) particulièrement préféré est celui pour lequel R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, représentent un radical méthyle et n = 3, p = 6 et X = Cl, dénommé Hexadiméthrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):



5 formule dans laquelle :

R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH,

où  $n$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que

10 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène.

*r* et *s*, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

$a$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

$X^-$  désigne un anion tel qu'un halogénure.

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence

15  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1",

20 "Miranol® AZ1" et "Miranol® 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

25

(13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTEA.

30 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par

copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « SALCARE® SC 95 » et « SALCARE® SC 96 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthylallylammonium, vendus sous les dénominations « MERQUAT 100 », « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la société CALGON, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et

60% en poids environ, de préférence entre 3% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

5 Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, cationiques ou leurs mélanges.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

10 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acylséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl ( $C_6-C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

5 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols  
10 ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et  
15 de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides  
20 gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucre, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

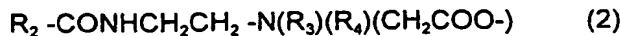
25

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical  
30 aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

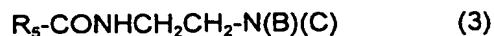
35

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



5 dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle dérivé d'un acide  $R_2\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

et



10 dans laquelle :

$B$  représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ ,  $C$  représente  $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

$X'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  ou un atome d'hydrogène

$Y'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$

15  $R_5$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

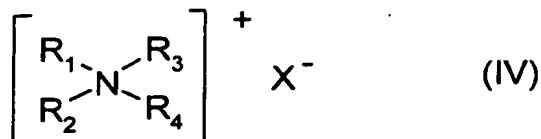
Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, 20 Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la 25 dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

(iv) Tensioactif(s) cationique(s) :

Les tensioactifs cationiques peuvent être choisis parmi :

A) les sels d'ammonium quaternaires de la formule générale (IV) suivante :



30

dans laquelle  $X$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ou alkyl( $C_2\text{-}C_6$ )sulfates plus particulièrement méthylsulfate, des phosphates,

des alkyl-ou-alkylarylsulfonates, des anions dérivés d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate.

et

i) les radicaux R1 à R3, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide,

10 R4 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 16 à 30 atomes de carbone.

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de bêhenyl triméthyl ammonium.

15 ii) les radicaux R1 et R2, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, 20 alcoxy, alkylamide et hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 4 atomes de carbone;

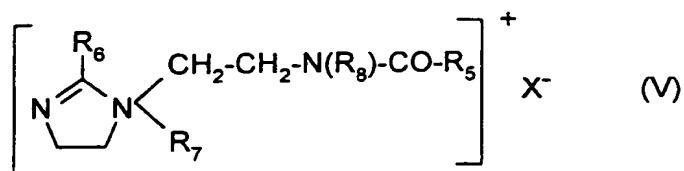
R3 et R4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, ledit radical comprenant au moins une fonction ester ou amide.

R3 et R4 sont notamment choisis parmi les radicaux alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)amido alkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>),

25 alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)acétate ;

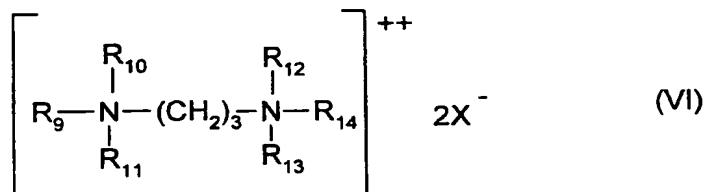
De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de stéaramidopropyl diméthyl (myristylacétate) ammonium.

30 B) - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :



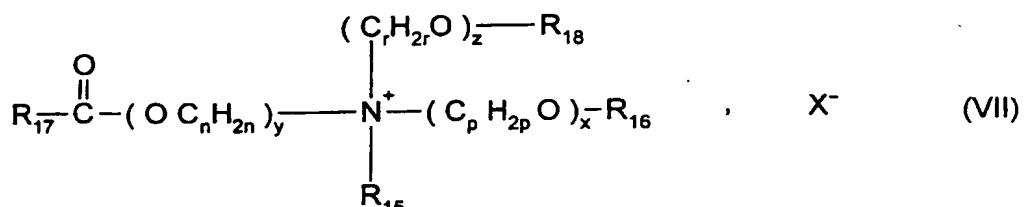
5 dans laquelle  $R_5$  représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,  $R_7$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $X$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence,  $R_5$  et  $R_6$  désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_7$  désigne méthyle,  $R_8$  désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple le Quaternium-27(CTFA 10 1997) ou le Quaternium-83 (CTFA 1997) commercialisés sous les dénominations "REWOQUAT" W 75, W90, W75PG, W75HPG par la société WITCO,

C) - les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



15 dans laquelle  $R_9$  désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et  $X$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de 20 propanesuif diammonium.

D) - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (VII) suivante :



25

dans laquelle :

- R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>16</sub> est choisi parmi :



5 - les radicaux R<sub>20</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>18</sub> est choisi parmi :



10 - les radicaux R<sub>22</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

15 - n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

- X<sup>-</sup> est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

20 sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R<sub>16</sub> désigne R<sub>20</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>18</sub> désigne R<sub>22</sub>.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle ou éthyle,

25 - x et y sont égaux à 1 ;

- z est égal à 0 ou 1 ;

- n, p et r sont égaux à 2 ;

- R<sub>16</sub> est choisi parmi :



30 - les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>

- l'atome d'hydrogène ;

- $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_7$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- $R_{18}$  est choisi parmi :



5 - l'atome d'hydrogène ;

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

10

Parmi les sels d'ammonium quaternaire on préfère le chlorure de bêhenyltriméthylammonium, ou encore, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK, le Quaternium-27 ou le Quaternium-83 commercialisés par la société 15 WITCO.

20

Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins 20 un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

25

On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl ( $C_{12}$ - $C_{14}$ )éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine( $C_{14}$ - $C_{16}$ ) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

30

- soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;

- soit un agent tensioactif amphotère de type zwittéronique tel que les alkylbétaïnes en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

5 La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les parfums, les agents nacrants, les hydroxyacides, les électrolytes, les esters d'acides gras, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéines, 10 l'acide méthyl-18 eicosanoïque, le panthénol, les huiles végétales, animales, minérales ou de synthèse, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les composés de type céramide, les amines grasses, les acides gras gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui 15 n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon 20 sa nature et sa fonction.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les 25 cheveux.

En particulier, les compositions selon l'invention sont des compositions détergentes telles que des shampoings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement 30 aqueuse.

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques tels que définis ci-dessus.

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de 5 préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières 10 kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin 15 ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après 20 une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Lorsque la composition se présente sous la forme d'un après-shampooing éventuellement à rincer, elle contient avantageusement un tensioactif cationique, sa 25 concentration généralement comprise entre 0,1 et 10% en poids et de préférence de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

30

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaisse ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

5 Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

10

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

15 Dans les exemples, MA signifie matière active.

#### EXEMPLE 1

20 On a réalisé deux compositions de shampooing, l'une conforme à l'invention (composition A) et l'autre comparative (composition B) :

| Composition   | Invention A | Exemple comparatif B selon EP 282720 |
|---|-------------|--------------------------------------|
| Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2.2 moles d'oxyde d'éthylène à 70% deMA                                  | 10 g M.A.   | 10 g M.A.                            |
| Cocoyl amidopropyl bétaine  | 2 g M.A.    | 2 g M.A.                             |
| Propylène glycol  | 4 g         | 4 g                                  |
| Block polymère polydiméthylsiloxane bis époxyde / diacétate de bis-(2-diméthylaminoéthyl)éther                            | 2 g         | 2 g                                  |
| Polydiméthylsiloxane (MIRASIL DM 300 000 de RHODIA CHIMIE)  | 1.5 g       | -                                    |
| Dioléate de polyéthylèneglycol 55 OE et de propylèneglycol en solution hydroglycolique, (Antil 141 Liquid de GOLDSCHMIDT) | 3 g         | 3 g                                  |
| Acide polyacrylique réticulé commercialisé sous la dénomination Carbopol 980 par GOODRICH                                 | 0.2 g       | 0.2 g                                |
| Chlorure de sodium  | 3.5 g       | 3.5 g                                |
| Conservateurs   | q.s.        | q.s.                                 |
| Eau déminéralisée   | q.s.p.      | 100.0 g                              |
|   |             | 100.0 g                              |

On effectue un shampooing en appliquant environ 12 g de la composition A sur des cheveux préalablement mouillés. On fait mousser le shampooing puis on rince abondamment à l'eau.

5 On procède selon le même mode opératoire que ci-dessus avec la composition comparative B.

Un panel d'experts a évalué les propriétés des cheveux mouillés puis séchés.

Avec la composition selon l'invention, les cheveux mouillés se démèlent plus facilement,

10 les cheveux sont plus légers et les racines sont plus décollées.

Les essais comparatifs ont également montré que la composition selon l'invention apporte, dans 80% des cas, plus de brillance aux cheveux séchés que la composition B. La composition apporte également un meilleur lissage visuel et au toucher et une meilleure malléabilité (souplesse) des cheveux séchés.

## EXAMPLE 2

5 On a préparé le shampooing de composition suivante :

|  |         |
|--|---------|
| Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2.2 moles d'oxyde d'éthylène à 70% deMA   | 13 g MA |
| Cocoamidoéthyl (N-hydroxyéthyl, N-carboxyméthyl) glycinate de sodium (MIRANOL C2Mconc. de RHODIA)  | 3 g MA  |
| Propylène glycol   | 0.3 g   |
| Block polymère polydiméthylsiloxane bis époxyde / diacétate de 1,3-bis-N,N-diméthylaminohexane   | 3 g     |
| Polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination MIRASIL DM500 000 par RHODIA   | 0.5 g   |
| Dioléate de polyéthylèneglycol 55 OE et de propylèneglycol en solution hydroglycolique, vendu sous la dénomination Antil 141 Liquid par la société GOLDSCHMIDT | 3 g     |
| Acide citrique   | 0.1 g   |
| Conservateurs  | q.s.    |
| Eau déminéralisée  | 100 g   |

Après lavage des cheveux avec la composition, les cheveux sont rincés à l'eau. Les cheveux mouillés se démèlent facilement, les cheveux sont légers et les racines sont décollées.

La composition apporte également un bon lissage visuel et un toucher agréable et une bonne malléabilité (souplesse) des cheveux séchés.

## EXAMPLE 3

15

On a préparé un après-shampooing à rincer de composition suivante :

|   |       |
|---|-------|
| Alcool gras en C16-18                   | 3 g   |
| Ester d'acide gras et d'alcool gras     | 0.5 g |
| 20 Chlorure de cétyl triméthyl ammonium | 1.5 g |

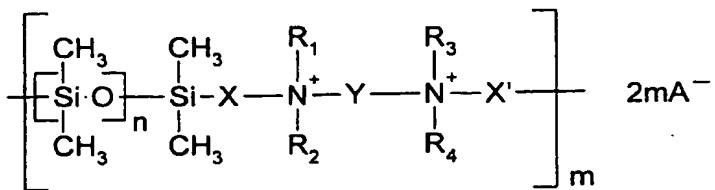
|  |        |       |
|--|--------|-------|
| Block polymère polydiméthylsiloxane bis époxyde    |        |       |
| / diacétate de 1,3-bis-N,N-diméthylaminohexane     | 1.5 g  |       |
| Lauryl methicone copolyol (DC 5200 de DOW CORNING) | 0.25 g |       |
| Parfum, conservateurs, qs                          |        |       |
| 5 Eau  | QSP    | 100 g |

Les cheveux traités avec cette composition se démèlent facilement.

## REVENDICATIONS

1- Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone non aminée et au moins une silicone polyammonium quaternaire de type  $(AB)_n$ , A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc comportant au moins deux groupements ammonium quaternaire.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite silicone polyammonium quaternaire est constituée d'unités répétitives de formule générale suivante :



dans laquelle :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence méthyle.

15 - X et X', identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un atome d'azote, et qui comprend au moins 4 atomes de carbone et un groupement hydroxyle;

- Y représente un groupe organique divalent comprenant au moins deux atomes de carbone,

20 A<sup>-</sup> désigne un anion organique ou minéral,

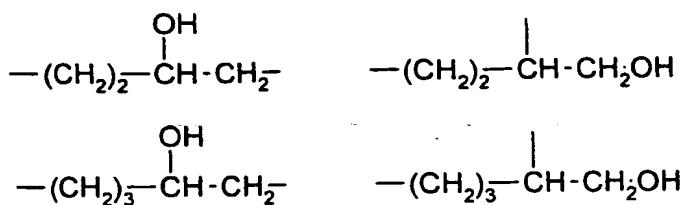
n est un nombre compris entre 5 et 200,

m est supérieur ou égal à 1 et de préférence compris entre 1 et 10.

25 3- Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que X et X', identiques ou différents, désignent un radical hydrocarboné en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène.

4- Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que X et X', identiques ou différents, désignent un radical butylène linéaire ou ramifié, hexylène linéaire ou ramifié,

30 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub><sup>-</sup>,  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>OH)<sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>



5- Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que X et X', identiques ou différents, sont choisis parmi :

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,

5

6- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que Y est un radical hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène.

10 7- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que Y désigne un radical éthylène, propylène linéaire ou ramifié, butylène linéaire ou ramifié, hexylène linéaire ou ramifié ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

15 8- Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que Y est choisi parmi les radicaux -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- et -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

9- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que A<sup>-</sup> désigne un anion bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, 20 bisulfite, méthosulfate, sulfate, phosphate.

10- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite silicone polyammonium quaternaire est présente à une concentration comprise entre 0,05 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de 25 préférence entre 0,1 % et 5 % en poids.

11- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les silicones non aminées sont des polyorganosiloxanes non volatils choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les 30 gommes et résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

12- Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que :

(a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;

5 - les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;

- les polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes ;

(b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthylphényle siloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre 1.10<sup>-5</sup> et 5.10<sup>-2</sup>m<sup>2</sup>/s à 25°C ;

10 (c) les gommes de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;

(d) les résines sont choisies parmi les résines constituées d'unités : R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, RSiO<sub>3/2</sub>, SiO<sub>4/2</sub>

15 dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

(e) les silicones organo modifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

20

13- Composition selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisée par le fait que les gommes de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :

- polydiméthylsiloxane

25 - polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,

- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,

- polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,

- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges suivants :

- des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et

30 d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;

- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique ; et

- des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

14- Composition selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes comportant :

a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;

5 b) des groupements thiols ;

c) des groupements alcoxylés,

d) des groupements hydroxylés,

e) des groupements acyloxyalkyle,

f) des groupements alkyl carboxyliques,

10 g) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,

h) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfonates,

15- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux

15 triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes.

20 16- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que les silicones non aminées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.

25 17- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silicone non aminée est présente à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en poids.

30 18- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère cationique..

19- Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit

faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20- Composition selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisée par le  
5 fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose  
quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polysaccharides cationiques, les  
polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

21- Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que ledit  
10 cyclopolymère est choisi parmi les homopolymères du chlorure de  
diallyldiméthylammonium et les copolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et  
d'acrylamide.

22- Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que lesdits dérivés  
15 d'éther de cellulose quaternaires sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses ayant  
réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

23- Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que lesdits  
20 polysaccharides cationiques sont choisis parmi les gommes de guar modifiées par un sel  
de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

24- Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée en ce  
que le polymère cationique est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et  
20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 %  
25 et 10 % en poids.

25- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les  
tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères, cationiques et leurs mélanges.

30 26- Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les agents  
tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de  
préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%  
en poids, par rapport au poids total de la composition.

27- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait la composition contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les parfums, les agents nacrants, les hydroxyacides, les électrolytes, les esters d'acides gras, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéines, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, le panthénol, les huiles végétales, animales, minérales ou de synthèse, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les composés de type céramide, les amines grasses, les acides gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

5 28- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou 10 d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.

15 29- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

20 30- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 28, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No  
PCT/FR 00/03147

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | US 4 533 714 A (SEBAG HENRI ET AL)<br>6 August 1985 (1985-08-06)<br>---                                 |                       |
| A          | FR 2 777 010 A (OREAL)<br>8 October 1999 (1999-10-08)<br>---  |                       |
| A          | EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH)<br>21 September 1988 (1988-09-21)<br>cited in the application<br>--- |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2001

Date of mailing of the international search report

23/03/2001

### Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2290 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

### Authorized officer

Stienon, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03147

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |              | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--------------|------------------|
| US 4533714                             | A 06-08-1985     | LU                      | 84463 A      | 13-06-1984       |
|  |                  | BE                      | 898202 A     | 09-05-1984       |
|  |                  | CA                      | 1217296 A    | 27-01-1987       |
|  |                  | CH                      | 658664 A     | 28-11-1986       |
|  |                  | DE                      | 3340708 A    | 10-05-1984       |
|  |                  | FR                      | 2535730 A    | 11-05-1984       |
|  |                  | GB                      | 2131821 A, B | 27-06-1984       |
|  |                  | IT                      | 1171037 B    | 10-06-1987       |
|  |                  | JP                      | 2002795 C    | 20-12-1995       |
|  |                  | JP                      | 5117128 A    | 14-05-1993       |
|  |                  | JP                      | 7037367 B    | 26-04-1995       |
|  |                  | JP                      | 1796318 C    | 28-10-1993       |
|  |                  | JP                      | 5004975 B    | 21-01-1993       |
|  |                  | JP                      | 59100137 A   | 09-06-1984       |
|  |                  | US                      | 4587321 A    | 06-05-1986       |
| FR 2777010                             | A 08-10-1999     | AU                      | 2938699 A    | 18-10-1999       |
|  |                  | EP                      | 0994910 A    | 26-04-2000       |
|  |                  | WO                      | 9950338 A    | 07-10-1999       |
|  |                  | JP                      | 2000513409 T | 10-10-2000       |
| EP 0282720                             | - A 21-09-1988   | DE                      | 3705121 A    | 01-09-1988       |
|  |                  | DE                      | 3884427 D    | 04-11-1993       |
|  |                  | ES                      | 2059409 T    | 16-11-1994       |
|  |                  | US                      | 4833225 A    | 23-05-1989       |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale No

PCT/FR 00/03147

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) —

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents        | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A         | US 4 533 714 A (SEBAG HENRI ET AL)<br>6 août 1985 (1985-08-06)<br>---                                 |                               |
| A         | FR 2 777 010 A (OREAL)<br>8 octobre 1999 (1999-10-08)<br>---  |                               |
| A         | EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH)<br>21 septembre 1988 (1988-09-21)<br>cité dans la demande<br>----- |                               |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/03147

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |  | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|--|------------------------|
| US 4533714                                      | A 06-08-1985           | LU 84463 A                              |  | 13-06-1984             |
|   |                        | BE 898202 A                             |  | 09-05-1984             |
|   |                        | CA 1217296 A                            |  | 27-01-1987             |
|   |                        | CH 658664 A                             |  | 28-11-1986             |
|   |                        | DE 3340708 A                            |  | 10-05-1984             |
|   |                        | FR 2535730 A                            |  | 11-05-1984             |
|   |                        | GB 2131821 A, B                         |  | 27-06-1984             |
|   |                        | IT 1171037 B                            |  | 10-06-1987             |
|   |                        | JP 2002795 C                            |  | 20-12-1995             |
|   |                        | JP 5117128 A                            |  | 14-05-1993             |
|   |                        | JP 7037367 B                            |  | 26-04-1995             |
|   |                        | JP 1796318 C                            |  | 28-10-1993             |
|   |                        | JP 5004975 B                            |  | 21-01-1993             |
|   |                        | JP 59100137 A                           |  | 09-06-1984             |
|   |                        | US 4587321 A                            |  | 06-05-1986             |
| FR 2777010                                      | A 08-10-1999           | AU 2938699 A                            |  | 18-10-1999             |
|   |                        | EP 0994910 A                            |  | 26-04-2000             |
|   |                        | WO 9950338 A                            |  | 07-10-1999             |
|   |                        | JP 2000513409 T                         |  | 10-10-2000             |
| EP 0282720                                      | A 21-09-1988           | DE 3705121 A                            |  | 01-09-1988             |
|   |                        | DE 3884427 D                            |  | 04-11-1993             |
|   |                        | ES 2059409 T                            |  | 16-11-1994             |
|   |                        | US 4833225 A                            |  | 23-05-1989             |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**